


Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 078 249 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82890134.8

(51) Int. Cl.³: **C 10 L 1/10**
C 10 L 1/14

(22) Anmeldetag: 24.09.82

(30) Priorität: 12.10.81 AT 4379/81

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 04.05.83 Patentblatt 83/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **Lang & Co., chemisch-technische Produkte**
Kommanditgesellschaft
Herzog Friedrichplatz 1
D-3001 Mauerbach/Wien(AT)

(72) Erfinder: **Kaes, Gertrude, Dipl.-Ing.**
Kohlmarkt 1
A-1010 Wien(AT)

(74) Vertreter: **Puchberger, Rolf, Dipl. Ing. et al,**
Patentanwälte, Dipl. Ing. Georg Puchberger Dipl. Ing.
Rolf Puchberger Dipl. Ing. Peter Puchberger
Singerstrasse 13
A-1010 Wien(AT)

(54) **Zusatz mit verbrennungsfördernder und rußhemmender Wirkung zu Heizölen, Dieselkraftstoffen und sonstigen flüssigen Brenn- und Treibstoffen sowie flüssige Brenn- und Treibstoffe.**

(57) Die Erfindung betrifft einen Zusatz mit verbrennungsfördernder und rußhemmender Wirkung zu Heizölen, Dieselkraftstoffen und sonstigen flüssigen Brenn- und Treibstoffen, insbesondere mit Siedeende bei Normaldruck von über 300°C. Um den Wirkungsgrad von Verbrennungsanlagen hoch zu halten, werden diese mit möglichst geringem Luftüberschuß betrieben. Dadurch erhöht sich allerdings die Gefahr der Rußbildung, was die Umwelt belastet und wieder die Wärmeausbeute der Verbrennungsanlage verringert. Herkömmliche verbrennungsfördernde Zusätze haben den Nachteil, daß sie die Lagerstabilität der Brenn- und Treibstoffe ungünstig beeinflussen. Diese Nachteile werden erfindungsgemäß verhindert oder zumindest verringert, indem dem flüssigen Brenn- und Treibstoff ein Zusatz beigemischt wird, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er ein oder mehrere öllösliche und/oder dispergierbare Verbindungen von Übergangsmetallen und/oder Erdalkalien sowie ein oder mehrere Inhibitoren gegen Polymerisation und Oxydation von Kohlenwasserstoffen umfaßt, wobei diese Inhibitoren hitzestabil sind und infolge ihres Dampfdruckes und/oder ihrer Zersetzungstemperatur zumindest kurzzeitig Temperaturen von 300°C und darüber bei Normaldruck ohne Verlust ihrer polymerisationshindernden Wirkung aussetzbar sind.

EP 0 078 249 A1

Die Erfindung betrifft einen Zusatz mit verbrennungsfördernder und rußhemmender Wirkung zu Heizölen, Dieselkraftstoffen und sonstigen flüssigen Brenn- und Treibstoffen, insbesondere mit Siedeende bei Normaldruck von über 300°C, sowie flüssige Brenn- und Treibstoffe mit einem solchen Zusatz.

Durch die Erhöhung der Rohölpreise in den Jahren seit 1973 wurde die bestmögliche Verbrennung und Ausnützung des Wärmeinhaltes von Heizölen und Dieselkraftstoffen zu einer wirtschaftlichen Notwendigkeit. Auch der Umweltschutz ist ein immer wichtigeres Anliegen der Bevölkerung geworden. Die Vermeidung von Ruß- und Rauchbildung bei Verbrennungsvorgängen mit geringstmöglichem Luftüberschuß kommt beiden vorgenannten Forderungen entgegen, nämlich Erhöhung der Wirtschaftlichkeit sowie Vermeidung von Umweltschäden und Belästigungen.

Es ist bekannt, daß der Luftüberschuß einer der wesentlichsten Faktoren ist, welcher den Wärmewirkungsgrad einer Verbrennungsanlage beeinflusst. Je mehr überschüssige Luft unnötig aufgeheizt wird, desto größer sind die Abwärmeverluste. Durch die Minimie-

5 rung des Luftüberschusses werden die Verluste an nutzbarer Wärme verringert, wobei jedoch gleichzeitig die Tendenz zur erhöhten Rußbildung verstärkt wird. Diese Bildung von unvollständig verbrannten, kohlenstoffangereicherten festen Partikeln beeinträchtigt den Wärmeübergang auf den Übertragungsflächen sowie die Dynamik des Abgassystems.

10 Die Rußablagerungen, welche infolge ihrer großen Oberfläche auch saure Anteile, insbesondere Schwefelsäure adsorbieren, bewirken auch erhöhte Korrosionen und damit Materialverluste im Abgassystem solcher Anlagen.

15 Die Verschlechterung der Wärmeausbeute bei Rußbildung nimmt mit der Zeit zu, da sich die Belagsbildung, Korrosion etc. laufend verstärkt. Bei einer Untersuchung von über 100 000 Brennereinheiten in einer Großstadt hat sich gezeigt, daß die Abnahme des Betriebswirkungsgrades während einer Heizperiode durchschnittlich 10 Relativprozent betrug. Laufende Reinigungen solcher Heizanlagen wären daher notwendig, was jedoch nicht nur kostenaufwendig ist, sondern auch nicht immer zum erwünschten Erfolg führt.
20 Durch Abnutzung der Brenner und auch durch Witterungseinflüsse (Sturm, Niederdruckperioden etc.) kann die Rußbildung durch unvollständige Verbrennung sehr bald auch nach erfolgter Reinigung wieder einsetzen. Es wurde daher besonders in den letzten Jahren
25 intensiv untersucht, welche Möglichkeiten bestehen, um durch chemische Zusätze eine vollständigere Verbrennung ohne unnötigen Luftüberschuß zu erzielen.

30 Bei der Verbrennung von Heizölen und Dieselkraftstoffen wird üblicherweise (außer bei kleinen Vergaserbrennern) das Öl in Form von möglichst fein verteilten Tröpfchen in die Verbrennungszone eingesprüht. Die einzelnen Tröpfchen werden in dieser heißen Zone rasch aufgeheizt und zumindest teilweise verdampft. Rund um die Tröpfchen mischen sich diese verdampften Kohlenwasserstoffe mit
35 dem Luftsauerstoff und erhalten die Flammenbildung, wobei sich die entsprechenden Verbrennungsprodukte bilden. Während diese

Tröpfchen die Verbrennungszone durchwandern, verringert sich laufend ihre Größe bis die flüchtigen Bestandteile verdampft (und verbrannt) sind. Je nach der Zusammensetzung der einzelnen Brenn- und Treibstoffe verbleibt ein kleiner oder größerer Rest an

5 nichtflüchtigen Bestandteilen, welche aus hochpolymeren organischen Verbindungen, Kohlenstoff und Verunreinigungen bestehen. Bei der starken Erhitzung von Kohlenwasserstoffen tritt Krackung derselben ein, wobei größere Moleküle in kleinere aufgespaltet werden. Hierbei bilden sich leichtere Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff etc. so-

10 wie reaktionsfreudige ungesättigte Verbindungen, welche weiter polymerisieren können. Diese teerigen Rückstände bis zu Kohlenstoff selbst verbrennen im Gegensatz zu Wasserstoff und den leichten Kohlenwasserstoffen wesentlich schwerer und oft auch unvollständig. Infolge der langsameren Oxydation dieser Rückstände durch

15 den Luftsauerstoff genügt die Zeitspanne in der heißen Verbrennungszone nicht zur vollständigen, rückstandsfreien Verbrennung.

Der Ablauf des Verbrennungsvorganges wird durch den maskierenden Effekt, welchen der Ölnebel auf die Wärmeübertragung ausübt sowie

20 durch die Verringerung des Sauerstoffgehaltes in der unmittelbaren Umgebung der verbrennenden Öltröpfchen noch weiter verzögert. Während der Zeitspanne, in welcher die Aufheizung der Öltröpfchen und Verdampfung der leichten Anteile stattfindet, wird die Polymerisation und Pyrolyse in dem verbliebenen Ölanteil entsprechend

25 gefördert.

Der Ablauf oben beschriebener ^{chemischer} Reaktionen wird bei Temperaturen von über 300°C stark beschleunigt, sodaß daher die Brennstoffanteile mit darüber liegendem Siedebereich solch einer Polymeri-

30 sation während der Verbrennung stärker ausgesetzt sind. Sowohl aus wirtschaftlichen Gründen als auch aus Gründen der Verfügbarkeit werden auch extraleichte Heizöle und Dieselkraftstoffe bei der Herstellung so geschnitten, daß die über 300°C bei Normaldruck siedenden Anteile immer größer werden. Wenn man früher bei

35 den vorgenannten Produkten je nach saisonaler Qualität ein Siedende von 320/350°C vorsah, liegt dieses derzeit häufig bereits

bei 380°C. Durch die sprunghafte Entwicklung beim Bau und Einsatz von Konversionsanlagen zur Umwandlung von Rückständen in leichtere Produkte steigt der Anteil der ungesättigten und damit auch thermisch unstabileren Moleküle in den marktüblichen Mitteldestillaten weiter an. Diese verstärkt zur Polymerisation neigenden Anteile bilden daher auch eine Quelle höherer Rußbildung.

Beide Tendenzen, nämlich höheres Siedeende und mehr ungesättigte Anteile, welche sich in den nächsten Jahren noch weiter verstärken werden, erschweren die vollständige Verbrennung bei möglichst nahstöchiometrischen Luftmengen. Um hier Abhilfe zu schaffen, werden seit längerer Zeit chemische Zusätze ge- und untersucht, um die Verbrennung von Heizölen und Dieselmotortreibstoffen katalytisch zu begünstigen, d.h. eine vollständige Verbrennung in einer möglichst kurzen Zeitspanne bzw. bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen.

Es ist bekannt, daß als verbrennungsfördernde Zusätze metallorganische, organische und anorganische Verbindungen dienen können. So haben sich metallorganische Verbindungen als Verbrennungskatalysatoren von Kohlenwasserstoffen in bestimmten Fällen als günstig erwiesen, da diese einerseits in öllöslicher/öldispersgierbarer Form feinstverteilt in Lösung/Dispersion gebracht werden können und andererseits Verbindungen der Übergangs- und/oder Erdalkalimetalle gute Wirkungen als Verbrennungskatalysatoren gezeigt haben.

Eine Hypothese der Wirkung von Erdalkalien (Calcium, Strontium, Barium) und wahrscheinlich auch von Molybdän als Verbrennungsförderer ist die Gasphasekatalyse zur Aufspaltung von Wasserstoff- und Wassermolekülen auf Wasserstoffatome. Letztere reagieren rasch mit dem vorhandenen Wasserdampf unter Bildung von Hydroxyd-Radikalen, welche mit dem Kohlenstoff des Rußes reagieren. Die Übergangsmetalle hingegen dürften als Metalloxyde wirksam werden und die Bildung von CO und CO₂ aus Kohlenstoff in der bereits wieder kühleren Zone der Verbrennung, wo auch ein höheres Sauerstoffangebot vorliegt, beschleunigen. Es ist bekannt und meßbar, daß die

Verbrennung von Kohlenstoff (Ruß) bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann, wenn Katalysatoren der Übergangsmetalle in geeigneter Form anwesend sind. Die gleichzeitige Verwendung von Erdalkali- und Übergangsmetallen hat sich bei der Verbrennung als vorteilhaft erwiesen, da die beiden Gruppen nacheinander in der heißeren Zone sowie anschließend bereits wieder kälteren, aber sauerstoffreicheren ihre katalytische Wirkung entfalten können.

Der Zusatz von rein organischen Verbindungen (ohne Metallgehalt) wurde ebenfalls seit langem untersucht, hat jedoch bei Zugabe in den üblichen kleinen Additivmengen keine wesentliche verbrennungsfördernde Wirkung gebracht. So wurden Alkohole, Phenole, Ester, niedrige Aromaten, Hydrazinderivate, organische Amine, Naphten- und Carbonsäuren ohne Änderung der Verbrennung bzw. Beeinflussung der Rauchbildung getestet.

Ein weiteres Problem beim Einsatz von Heizölen und Dieselkraftstoffen (aus Erd- oder Syntheseölen) stellt die Stabilisierung derselben bei der Lagerung dar. Es soll hierbei erreicht werden, daß sich die Anwendungseigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe im Laufe der Zeit nicht durch Oxydation und Polymerisation verschlechtern. Zu diesem Zwecke können Inhibitoren zugesetzt werden, welche vor allem bei Vergaserkraftstoffen und Schmierölen in der Praxis breite Anwendung finden, jedoch auch bei Heizölen und Dieselkraftstoffen eingesetzt werden können, siehe dazu weiter unten.

Ein besonderes Lagerproblem ergibt sich bei Produkten, welche metallorganische Verbindungen der Übergangsmetalle enthalten, wie insbesondere Kupfer-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Eisenverbindungen, da diese die Alterung besonders bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen beschleunigen. Es hat sich auch gezeigt, daß eine Alterungsverschlechterung sogar bei Anwesenheit dieser Metalle in Komplexform eintreten kann, wie z.B. bei Additivierung von Mitteldestillaten und schweren Heizölen mit Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl (abgekürzt MMT) oder Dicyclopenta-

- dienyleisen (Ferrocen). Eine bekannte Kurzmethode zur Bestimmung der Stabilität von Mitteldestillaten stellt der beschleunigte Stabilitätstest (auch EDM-Dieselttest, Union Pacific oder Nalco sowie Du Pont Test) bei 149°C (300° Fahrenheit) dar. Dieser Test bestimmt die relative Stabilität von Mitteldestillaten unter kurzzeitigen Alterungsbedingungen bei hoher Temperatur und Luftzutritt. Das Verfahren besteht darin, daß die Destillatprobe bei 149°C (300° Fahrenheit) 90 Minuten lang unter Luftzutritt gealtert wird und die gebildeten Rückstände abfiltriert werden.
- 10 Der Filterbelag wird je nach Stärke und Farbe mit Zahlen von 1 - 20 bewertet und ergibt einen Vergleich der Alterungsstabilität der getesteten Destillate. Je niedriger die Bewertungszahl, desto stabiler ist das Destillat, wobei meist eine Zahl bis zu maximal 7 als noch befriedigend angesehen wird. Zusätzlich zu der
- 15 Filterbewertung wird auch noch die Farbe des Destillates nach ASTM (D - 1500 - 58 T) vor und nach der Alterung bestimmt, welche ebenfalls eine relative Bewertung der Stabilität zuläßt.

- Die Anwendung dieses Tests zeigte wesentliche Erhöhungen der Bewertungszahlen nach der Alterung, wenn Kupfer-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Eisenverbindungen (wie z.B. Naphtenate, Octoate, Sulfonate, aber auch Komplexverbindungen) den Mitteldestillaten zugesetzt wurden. Es ergaben sich Erhöhungen um mehrere Punkte - je nach der Zusammensetzung des Mitteldestillates - bei einem
- 25 Gehalt an obigen Metallen von 10 - 25 Teile per Million Teile Kohlenwasserstoff (ppm).

- In der Praxis werden bei der Rückführung von überschüssigem Heizöl vom Brenner in den Tank diese Heizstoffe einer höheren als
- 30 üblichen Lagertemperatur ausgesetzt, was die Polymerisations- und Oxidationsneigung weiter erhöht und oft stark beschleunigt und somit eine Qualitätsverschlechterung der Heizöle bewirkt.

- Es zeigt sich daher, daß nach bisherigem Stand der Technik die
- 35 Verbrennung durch katalytisch wirkende öllösliche und/oder öldispersierbare Metallverbindungen wohl verbessert werden kann,

dies aber gleichzeitig mit dem Nachteil einer erhöhten Alterung der damit behandelten Heizöle und Dieselmkraftstoffe verbunden ist. Es wird dadurch in vielen Fällen der wirtschaftliche Vorteil der Verbrennungsförderung wieder zunichte gemacht und in noch größere
 5 Nachteile, wie Brenner- und Leitungsverlegungen umgewandelt.

- Polymerisations- und Oxydationsinhibitoren sind per se bekannt und werden bei einer breiten Anzahl von Produkten, wie z.B. Nahrungsmittel, Kosmetika, Kunststoffen, Kautschuk und auch bei Mi-
 10 neralölderivaten verwendet. Es hat sich gezeigt, daß diese Inhi-
 bitoren bei den hier zur Debatte stehenden Produkten ^{zur Verbrennungsförderung} weitgehend unwirksam sind. Bei Mineralöldestillaten und Rückstandsölen wurden auch spezifisch dafür bestimmte Inhibitoren verwendet, um die Lagerstabilität zu verbessern. Alle diese bekannten Oxydations-
 15 und Polymerisations-Inhibitoren wurden bisher zur Stabilisierung der Produkte bei üblichen Lagertemperaturen eingesetzt. Eine Temperaturbeanspruchung dieser Heizöl- und Dieselmkraftstoff-Inhibitoren von über 150°C ist dabei nicht vorgesehen worden.
- 20 Aufgabe der Erfindung ist es, einen Zusatz für Heizöle und Dieselmkraftstoffe und sonstige flüssige Brenn- und Treibstoffe vorzusehen, welcher die Polymerisation bei Temperaturen von insbesondere 300°C und darüber behindert. Wie bereits ausgeführt, tritt eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Tem-
 25 peraturen von über 300°C ein, wobei die Polymerisationsneigung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch die Anwesenheit von Metallverbindungen, insbesondere der Übergangsgruppe noch weiter wesentlich begünstigt wird. Es liegt daher ein besonderes Interesse vor, gerade diese Hochtemperaturreaktionen zu behindern, da sie zur
 30 verstärkten Bildung von unverbranntem Kohlenstoff und hochmolekularen teerigen Kohlenwasserstoffverbindungen (enthaltend meist auch polycyclische Aromaten) führen, welche canzerogene Eigenschaften aufweisen können.
- 35 Um eine Polymerisationsbehinderung auch bei Temperaturen von 300°C und darüber ausüben zu können, dürfen sich die hiezu ver-

wendeten Inhibitoren bei dieser Temperatur bei Normaldruck weder zersetzen noch verdampfen (Siedepunkt oder Sublimierung über 300°C). Dadurch können die für die Stabilisierung von Heizölen und Destillaten bereits bekannten Antioxydations- und Antipolymerisationsmittel für die vorliegenden Ziele nicht verwendet werden, da sie diese Bedingungen nicht erfüllen. So werden vielfach zur Lagerstabilisierung von Leicht- und Mitteldestillaten 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol (BHT), sterisch gehinderte Xylenole und Trimethylphenole, butylierte Hydroxyanisole (BHA), Mono-tert-butylhydrochinon (TBHQ), para-Cresole und aromatische Amine verwendet. Diese Inhibitoren sind nur für Temperaturbereiche bis zu etwa 150°C geeignet.

Für Kunststoffe, Schmieröle und Asphalte sind zur Stabilisierung derselben schon Oxydations- und Polymerisationsinhibitoren eingesetzt worden, die auch für höhere Temperaturbelastungen bestimmt sind. Ein für hitzebeständige Gummiartikel bekanntes Alterungsschutzmittel ist z.B. das Zinksalz des 2-Mercapto-benzimidazols. Dieser Inhibitor wird aber ebenfalls bei Temperaturen von 300°C zersetzt und ist für höhere Temperaturen nicht geeignet.

Der erfindungsgemäße Zusatz ist in erster Linie dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere öllösliche und/oder dispergierbare Verbindungen von Übergangsmetallen und/oder Erdalkalien sowie ein oder mehrere Inhibitoren gegen Polymerisation und Oxydation von Kohlenwasserstoffen umfaßt, wobei diese Inhibitoren hitzestabil sind und infolge ihres Dampfdruckes und/oder ihrer Zersetzungstemperatur zumindest kurzzeitig Temperaturen von 300°C und darüber bei Normaldruck ohne Verlust ihrer polymerisationshindernden Wirkung aussetzbar sind. Der erfindungsgemäße flüssige Brenn- und Treibstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß der Metallgehalt 0,1 bis 1000 Gewichtsteile per Million Gewichtsteilen der genannten Brenn- und Treibstoffe beträgt. Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den übrigen Unteransprüchen gekennzeichnet.

- Durch den erfindungsgemäßen Zusatz wird einerseits die Lagerfähigkeit der genannten Brennstoffe verbessert und andererseits werden auch die vorbeschriebenen Polymerisationen, welche bei Temperaturen von über 300°C gewaltig beschleunigt werden, wirksam inhibiert.
- 5 Gleichzeitig wird der Vorteil einer vollständigeren Verbrennung auch bei geringerem Luftüberschuß erreicht. Dies ist um so wichtiger, als der vorgenannte Trend zur Verwendung von schwereren Schnitten und Produkten aus Konversionsanlagen, insbesondere katalytischen und thermischen Krackern sowie Verkokungsanlagen,
- 10 bei Heizölen und Dieselmotortoffen ständig zunimmt.

- Die gemäß vorliegender Erfindung eingesetzten Polymerisationsinhibitoren sind auch bei Temperaturen von über 300°C wirksam. Sie sind bei solchen Hitzeeinwirkungen nicht nur so lange thermisch
- 15 stabil, als das zu verbrennende Kohlenwasserstofftröpfchen die Verbrennungszone durchwandert, sondern sie üben auch vorteilhafterweise bei den üblichen normalen Lagertemperaturen einen wirksamen Oxydationsschutz für Heizöle und Dieselmotortoffe aus. Solche Inhibitoren stellen z.B. hochsiedende Phenole mit länger-
- 20 kettigen, sterisch hindernden Alkylgruppen wie z.B. Nonyl dar. Auch höhermolekulare organische Aminverbindungen wie z.B. N-Phenyl-2-naphtylamin, erfüllen die vorliegende Bedingung. In der Praxis ist selbstverständlich stets auf etwaige cancerogene Wirkungen zu achten und die gesundheitsunschädlichen Zusätze müssen
- 25 vorgezogen werden, obwohl normalerweise Heizöle und Dieselmotortoffe weder mit der Haut noch mit Nahrung in Berührung kommen sollten.

- Ausgewählte Metall- (z.B. Zink-, Molybdän-) -alkyl-dithiophosphate, -dithiocarbamate und Imidazole, sowie andere Metallver-
- 30 bindungen können die thermischen Stabilitätsanforderungen ebenfalls als solch geeignete Inhibitoren erfüllen. Inhibitoren auf der Basis hochalkylierter oder polymerer sterisch behinderter Phenolverbindungen haben sich als besonders wirtschaftlich her-
- 35 ausgestellt und bringen in vorteilhafter Weise auch keinerlei Schadstoff erhöhungen durch SO_2/SO_3 oder Stickoxyde, Phosphorverbindungen etc. im Abgas.

Die nachstehenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern.

Beispiel 1

- 5 Dunkles Heizöl mit den nachstehenden Analysendaten wird mit und ohne Zusatz gemäß dieser Erfindung in einem Pieren Kessel mit Olymp 8D und Unitherm mat 5 Brennern verheizt.

| | | |
|----|-----------------------------------|--------------|
| | Spez. Gewicht bei 15°C | 0,920 g/ml |
| | Flammpunkt P.M. | 120°C |
| 10 | Stockpunkt | -15°C |
| | Viskosität bei 50°C | 20,4 cst |
| | Gesamtschwefel | 0,92 Gew.-% |
| | Verkokungsrückstand und Conradson | 4,2 Gew.-% |
| 15 | Aschegehalt | 0,05 Gew.-% |
| | Wassergehalt | 0,2 Gew.-% |
| | Unterer Heizwert | 41 750 kJ/kg |

- 20 Bei der Verbrennung dieses nichtadditivierten Heizöles mit dem Olympbrenner betrug die Rußzahl nach Bacharach 3 bei einer Luftzahl von 1,4. Beim Unitherm-Brenner wurde bei gleicher Luftzahl eine Rußzahl von 3,3 gemessen. Die Kesselwirkungsgrade, gemessen mit der Wärmemengenmeßeinrichtung betrugen 76,0 - 76,3 % bzw. 75,8 - 76,2 % bei den genannten Brennern.

- 25 Durch Zugabe von 1 Gewichtsteil eines Additives nachstehender Zusammensetzung zu 1 000 Gewichtsteilen dieses dunklen Heizöles verbesserte sich bei gleicher Luftzahl (1,4) die Rußzahl beim Olymp-Brenner auf 1,5 und beim Unitherm-Brenner sogar auf 1,2. Die Kesselwirkungsgrade des additivierten Heizöles wurden bei 30 Verwendung der gleichen Wärmemeßeinrichtung mit 79,5 - 80,0 % (Olymp-Brenner) bzw. 82,0 - 83,0 % (Unitherm-Brenner) festgestellt. Der mittlere Wirkungsgradgewinn betrug durch die Additivierung 3,6 bzw. 6,5 %.

Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Additives war:

- 35 30 Gew.-% öllösliches Bariumpetrolsulfonat/öldispersierbares Bariumcarbonat
mit einem Gesamtgehalt von 4,2 Gew.-% Ba

- 40 Gew.-% öllösliches Calciumpetrol-
sulfonat/öldispersierbares Calcium-
carbonat mit einem Gesamtgehalt von 4,88 Gew.-% Ca
6 Gew.-% alkyliertes sterisch gehinder-
tes Phenol mit einem Mol-Gewicht von
280 und einem Dampfdruck von 270 Torr
bei 300°C 6,0 Gew.-%
24 Gew.-% aromatische Kohlenwasserstoffe
mit einem Siedebereich von 180 bis
230°C und Flammpunkt P.M. von 60°C
100 % Additiv gemäß vorliegender Erfindung

Beispiel 2

- Extraleichtes helles Heizöl mit nachstehenden Analysedaten wird
mit und ohne Zusatz gemäß Erfindung in einem Voßmann, Duo Paro-
la-E, Stahlheizkessel mit einem Weishaupt Ölbrenner Typ WL 2/3
bei einer Wärmeleistung von max. 81 kW verbrannt.

| | | |
|----|------------------------|--------------|
| | Spez. Gewicht bei 15°C | 0,835 g/ml |
| | Viskosität | 4,8 cst |
| 20 | Flammpunkt A.P. | 70°C |
| | Schwefel | 0,38 Gew.-% |
| | Stockpunkt | -5°C |
| | Unterer Heizwert | 43 076 kJ/kg |

- 25 Bei der Verbrennung dieses Mitteldestillates ohne Additiv wurde
bei einem Abgasgehalt von 12,3 - 12,4 % CO₂, 16,4 % CO₂ + O₂,
unter 0,01 % CO eine Rußziffer nach Bacharach von 2,9 - 3,2 fest-
gestellt. Bei 12,6 % CO₂, 16,1 - 16,2 % CO₂ + O₂, unter 0,01 % CO
in den Rauchgasen betrug die Rußziffer 4.

30

- Durch Zugabe eines Additives nachstehender Zusammensetzung im
Verhältnis von 1 Gew.Teil Zusatz zu 2 500 Gew.Teilen extraleich-
tes Heizöl wurde bei analogen Verbrennungsbedingungen die Ruß-
zahl bei 12,3 - 12,4 % CO₂ und 16,4 % CO₂ + O₂, unter 0,01 % CO
35 im Abgas auf durchschnittlich 1,06 reduziert, d.h. um 2 Punkte
verbessert. Bei 12,6 % CO₂, 16,1 - 16,2 % CO₂ + O₂, unter 0,01 %
CO im Rauchgas betrug die Rußzahl im Mittelwert 1,63, d.h. eine

Verbesserung von ca. 2,4 Punkten.

Im Additiv waren enthalten:

| | | |
|---|---|----------------|
| | Bariumpetrolsulfonat/Bariumcarbonat | |
| | mit einem Gesamtgehalt von | 3,35 Gew.-% Ba |
| 5 | Ferrocen mit einem Gesamtgehalt von | 2,10 Gew.-% Fe |
| | Alkyliertes sterisch gehindertes Phenol mit einem Mol-Gewicht von 280 und einem Dampfdruck von 270 Torr bei 300°C | 5,00 Gew.-% |
| | Aromatische Lösungsmittel auf 100 % | |

10

Beispiel 3

Gasöl mit nachfolgenden Analysedaten wurde unter den Bedingungen des Beispiels 2 mit und ohne Additiv verbrannt.

| | | |
|----|----------------------------|-------------|
| | Spez. Gewicht bei 15°C | 0,845 g/ml |
| 15 | Flammpunkt P.M. | 65°C |
| | Cold Filter Plugging Point | -18°C |
| | Viskosität bei 20°C | 5,1 cst |
| | Gesamtschwefel | 0,25 Gew.-% |
| | Dieselindex | 52 |
| 20 | Siedeverlauf bis 350°C | 92 Vol.-% |

Dieses Gasöl entspricht den europäischen Vorschriften zum Einsatz als Dieselkraftstoff.

- 25 Dem Gasöl wurden folgende erfindungsgemäße Additive zugegeben, wobei alkyliertes Phenol gemäß Beispiel 1 und 2, sterisch gehinderte tert-nonyl-Cresole, N-Phenyl-2-naphtylamine und andere hochverdampfende Polymerisations- und Oxydationsinhibitoren mit einem Siedepunkt (Siedebereich) von über 300°C bei Normaldruck enthalten waren. Die Zugabe des fertigen Additivs erfolgte jeweils mit 1 Gew. Teil Zusatz zu 2 000 Gew. Teilen Gasöl. Bei den
- 30 nachfolgenden Metallgehalten im erfindungsgemäßen Zusatz wurden folgende Rußzahlverbesserungen erzielt:

| Additivzusammensetzung | | Rußzahlverringernug (nach Bacharach) |
|---|---|---|
| Metallgehalte | Polymerisationsinhi- bitor gemäß Erfindung | |
| 5 a) 4,23 Gew.-% Ba | 5 Gew.-% | - 1,6 Punkte |
| b) 3,36 Gew.-% Ca und 0,72 Gew.-% Ba | 5 Gew.-% | - 1,5 Punkte |
| c) 3,81 Gew.-% Ba und 1,2 Gew.-% Fe | 5 Gew.-% | - 2,0 Punkte |
| 10 d) 7,05 Gew.-% Ba | 5 Gew.-% | - 1,9 Punkte |
| e) 5,19 Gew.-% Ba und 4,48 Gew.-% Ca | 5 Gew.-% | - 2,0 Punkte |
| f) 6,35 Gew.-% Ba und 1 Gew.-% Fe | 5 Gew.-% | - 2,7 Punkte |
| 15 g) 3,38 Gew.-% Fe | 5 Gew.-% | - 2,0 Punkte |
| h) 3,05 Gew.-% Cu | 5 Gew.-% | - 2,2 Punkte |
| i) 4,8 Gew.-% Co | 5 Gew.-% | - 2,8 Punkte |
| j) 5,0 Gew.-% Mn | 5 Gew.-% | - 2,5 Punkte |

- 20 Es ist deutlich erkennbar, daß alle Additivkombinationen die vollständigere Verbrennung wesentlich begünstigen und die ursprünglichen Rußzahlen von 3 - 4 drastisch - teilweise auf unter 1 - reduziert werden konnten. Hiedurch können rußärmere Verbrennungsbedingungen auch bei verringertem Luftüberschuß
- 25 mit entsprechender Verbesserung des Wärmewirkungsgrades erzielt werden.

Beispiel 4

- Die erfindungsgemäßen Polymerisations- und Oxydationsinhibitoren
- 30 mit Temperaturbeständigkeit von über 300°C ergeben auch sehr gute Alterungsschutzwirkungen bei niedrigeren (Lager-)Temperaturen. Es wurde ein Coker-Gasöl mit folgenden Analysedaten eingesetzt:

| | | |
|----|------------------------|-------------|
| | Spez. Gewicht bei 15°C | 0,858 g/ml |
| | Flammpunkt P.M. | 62°C |
| 35 | Schwefelgehalt | 0,38 Gew.-% |
| | Pour Point | -12°C |
| | Viskosität bei 20°C | 3,5 cst |
| | Ungelöste Stoffe | 150 mg/kg |

Dieses Coker-Gasöl (ohne Additiv) wurde dem eingangs beschriebenen beschleunigten Alterungstest bei 149°C (300° Fahrenheit) 90 Minuten unterworfen. Die Farbzahl ergab 9. Bei Anwesenheit von Ferrocen in einer solchen Menge, daß der Fe-Gehalt im Produkt 15 ppm betrug, wurde bei gleicher beschleunigter Alterung die Farbzahl auf 14, bei Anwesenheit von 15 ppm Mangan (aus MMT) auf 16 und bei 15 ppm Kupfer (aus Kupfernaphtenat) auf 18 erhöht.

Durch Zugabe erfindungsgemäßer Additive mit jeweils 3 Gew.-% Eisen (einmal aus Ferrocen, das andere Mal aus Eisennaphtenat) sowie 6 Gew.-% alkylierte Phenole gemäß Beispiel 1 und 2 als Inhibitor, Rest auf 100 % Schwerpetroleumschnitt, im Verhältnis von 1 Gew.Teil Additiv auf 1 000 Gew.Teile Coker-Gasöl wurde für den Vergleichstest mit dem erfindungsgemäßen Zusatz wiederum ein Fe-Gehalt von 15 ppm im Produkt eingestellt. Der gleiche beschleunigte Alterungstest wie zuvor ergab bei diesen additivierten Coker-Gasölen Farbzahlen von 3 - 4.

Bei Verschärfung der Alterungsbedingungen auf die doppelte Einsatzzeit 180 Minuten bei 149°C (300° Fahrenheit) wurden Farbzahlen von 5 gefunden. Es zeigte sich, daß durch Verwendung der erfindungsgemäßen Zusätze auch bei Mitteldestillaten aus thermischer Konversion die gewünschte Alterungszahl von unter 7 erreicht werden konnte.

Beispiel 5

Das im Beispiel 4 beschriebene nichtadditivierte Coker-Gasöl wurde in Lastkraftwagen als Dieselkraftstoff verwendet. Ein praktischer Betrieb dieser Kraftfahrzeuge war mit dem Produkt jedoch nicht möglich, da diese Dieselmotore nicht^{nur} bei Vollast, sondern auch im Normalbetrieb sehr starke und unzumutbare Rauchentwicklungen zeigten, was durch den hohen Gehalt an Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bedingt sein dürfte.

Ein erfindungsgemäßes Additiv, bestehend aus 15 Gew.-% MMT, 20 Gew.-% alkylierte Phenole gemäß Beispiel 1 und 2 und 65 Gew.-% paraffinbasischem Petroleum wurde im Verhältnis von 1 Gew.Teil Additiv zu 700 Gew.Teilen Coker-Gasöl zugegeben. Der Mangangehalt

- 5 betrug 52,8 ppm, der an hochsiedenden alkylierten Phenolen 28,6 ppm im Coker-Gasöl. Die Rauchentwicklung der damit betriebenen Dieselmotore wurde drastisch reduziert und betrug durchschnittlich 20 Hartridge Einheiten. Die Rückstände in den Verbrennungszylindern der damit betriebenen Motore waren auch bei mehrmonatlicher Verwendung vernachlässigbar und die Einspritzung in ausgezeichnetem Zustand.

Beispiel 6

- 10 Rückstandsheizöle enthaltend schwere Anteile aus Visbreakern hatten folgende Analysedaten:

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Spez. Gewicht bei 15°C | 0,995 g/ml |
| Viskosität bei 50°C | 20° Engler |
| Flammpunkt | 160°C |
| 15 Verkokungsrückstand nach Conradson | 14 Gew.-% |
| Stockpunkt | + 18°C |
| Schwefelgehalt | 5,5 Gew.-% |

- 20 Die rußarme Verbrennung dieses additivfreien Rückstandsöles war nur mit sehr großem Luftüberschuß und genau regulierbaren Brennern, meist mit Wasserdampf-Einspritzung möglich.

- 25 Es wurden diesem schweren Rückstandsöl 100 ppm Mangan (aus Mangannaphtenat) sowie durch Flammhydrolyse von Siliziumtetrachlorid gewonnenes Siliziumdioxid mit einer Oberfläche nach BET von ca. 200 (Aerosil 200) in einer Menge von 50 ppm plus Aluminiumoxyd mit einer Oberfläche nach BET von ca. 100 (Aluminiumoxyd-C) ebenfalls in einer Menge von 50 ppm zugegeben.

- 30 Die rußarme Verbrennung in normalen Industriebrennern war bei Luftzahlen von 1,2 und darunter ohne Schwierigkeiten möglich, wenn das vorstehend additivierte Rückstandsöl zum Einsatz gelangte.

- 35 Die an der Oberfläche der hochdispersen Kieselsäure befindlichen Silanolgruppen sowie analoge Aluminiumhydroxyde beim hochdispersen Aluminiumoxyd dürften für die Polymerisationsinhibierung bei

- Temperaturen von über 300°C verantwortlich sein, während das Mangan die Verbrennung von Kohlenstoff bzw. kohlenstoffangereicherten Partikeln in der kälteren Zone der Verbrennung katalytisch begünstigt haben dürfte. Es zeigt sich damit, daß die
- 5 anorganischen Polymerisationsinhibitoren gemäß Erfindung für vorliegende Zwecke ebenfalls vorteilhaft eingesetzt werden können.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Zusatz mit verbrennungsfördernder und rußhemmender Wirkung
5 zu Heizölen, Dieselkraftstoffen und sonstigen flüssigen Brenn-
und Treibstoffen, insbesondere mit Siedeende bei Normaldruck von
über 300°C, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz ein oder meh-
rere öllösliche und/oder dispergierbare Verbindungen von Über-
gangsmetallen und/oder Erdalkalien sowie ein oder mehrere Inhibi-
10 toren gegen Polymerisation und Oxydation von Kohlenwasserstoffen
umfaßt, wobei diese Inhibitoren hitzestabil sind und infolge ihres
Dampfdruckes und/oder ihrer Zersetzungstemperatur zumindest kurz-
zeitig Temperaturen von 300°C und darüber bei Normaldruck ohne
Verlust ihrer polymerisationshindernden Wirkung aussetzbar sind.
15
2. Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ge-
wichtsverhältnis Metall : Inhibitor = 1 : 0,1 bis 10.
3. Zusatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er
20 zumindest eine Verbindung des Eisens, Mangans, Molybdäns, Kobalts,
Nickels oder Kupfers umfaßt.
4. Zusatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er
zumindest eine Verbindung des Calciums, Strontiums oder Bariums
25 umfaßt.

5. Zusatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er zumindest eine Verbindung des Eisens, Mangans, Molybdäns, Kobalts, Nickels oder Kupfers sowie zumindest eine Verbindung des Calciums, Strontiums oder Bariums umfaßt.
- 5
6. Zusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Inhibitor ein Oxidations- und Polymerisationsinhibitor auf Basis hitzestabiler Alkylphenole enthalten ist.
- 10
7. Zusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Inhibitor von Phenolen verschiedene organische Polymerisations- und Oxidationsinhibitoren, wie hitzestabile Amine, Dithiophosphate, Dithiocarbamate und/oder Imidazole enthalten sind.
- 15
8. Zusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Inhibitor anorganische Polymerisations- und Oxidationsinhibitoren, wie feinst dispergierbare Oxide und/oder Hydroxide von zumindest einem Metall aus der Gruppe Aluminium,
- 20
- Magnesium, Silizium und sonstiger Leichtmetalle enthalten sind.
9. Zusatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Inhibitor ein Oxidations- und Polymerisationsinhibitor auf der Basis von Aminophenolen enthalten ist.
- 25
10. Flüssige Brenn- und Treibstoffe, insbesondere solche mit Siedende bei Normaldruck von über 300°C, wie Heizöle und Dieselkraftstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Zusatz gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 enthalten.
- 30
11. Flüssige Brenn- und Treibstoffe nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallgehalt 0,1 bis 1000 Gewichtsteile per Million Gewichtsteilen der genannten Brenn- und Treibstoffe beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0078249
Nummer der Anmeldung

EP 82 89 0134

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²) |
| X | --- US-A-2 697 033 (H.A. AMBROSE) * Anspruch 1; Spalte 1, Zeilen 49-74 * | 1,2,4, 7,10, 11 | C 10 L 1/10 C 10 L 1/14 |
| X | --- GB-A- 800 445 (ESSO) * Ansprüche 1,3-10 * | 1,2,4, 8,10, 11 | |
| X | --- US-A-2 622 671 (C.E. JOHNSON) * Anspruch 1; Spalte 5, Zeilen 31-43 * | 1-3,10 ,11 | |
| Y | --- FR-A-1 282 216 (ESSO) * Zusammenfassung A1,2,6,10;C * | 1,2,4, 6,7,9 10,11 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²) C 10 L |
| Y | --- US-A-2 639 227 (E.B. GLENDINNIG) * Spalte 3, Zeile 22 - Spalte 3, Zeile 51; Anspruch 1 * | 1-4,6 | |
| Y | --- DE-A-2 412.596 (RINGSTED) * Ansprüche 1,2-4,6-8 * | 3-5,10 ,11 | |
| ----- | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 21-01-1983 | Prüfer RO TSAERT L.D.C. |
| <div>EPA Form 1503 03 82</div> <div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div> | | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)